

Catalyst support

Publication number: DE3213413

Publication date: 1983-10-13

Inventor: NEWSON ESMOND J DR (CH)

Applicant: ALUSUISSE (CH)

Classification:


- international: *B01J8/06; B01J35/04; C07C51/265; C07C51/31; C07D301/08; B01J8/02; B01J35/00; C07C51/16; C07D301/00; (IPC1-7): B01J35/04; C07D303/04; C07D307/60; C07D307/89*

- European: *B01J8/06; B01J35/04; C07C51/265; C07C51/31B; C07D301/08*

Application number: DE19823213413 19820410

Priority number(s): CH19820002157 19820407

Also published as:

 CH653917 (A5)

Report a data error here

Abstract of DE3213413

A catalyst support is proposed for fixed bed reactors, particularly for tube bundle reactors, and is preferably used for selective oxidation reactions, chiefly for the production of ethylene oxide, phthalic anhydride and maleic anhydride. The catalyst support (10) is a monolith of conventional catalyst support materials; its length (H) is a multiple of its diameter (D) and it is provided with a multiplicity of holes (11) approximately parallel to the long axis.

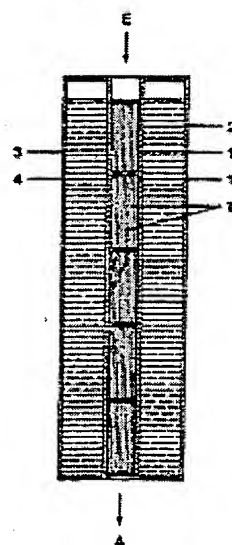


Fig. 1

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3213413 C2

⑤ Int. Cl. 4:
C 07 D 307/89
C 07 D 307/60
C 07 D 301/02

②① Aktenzeichen: P 32 13 413.4-42
②② Anmeldetag: 10. 4. 82
④③ Offenlegungstag: 13. 10. 83
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 2. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
07.04.82 CH 2157-82

⑦③ Patentinhaber:
Schweizerische Aluminium AG, Chippis, CH

⑦④ Vertreter:
Hiebsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7700 Singen

⑦② Erfinder:
Newson, Esmond J., Dr., Schaffhausen, CH

⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 31 00 930
DE-OS 14 42 653

⑤④ Verwendung monolithischer Katalysatorträger

DE 3213413 C2

DE 3213413 C2

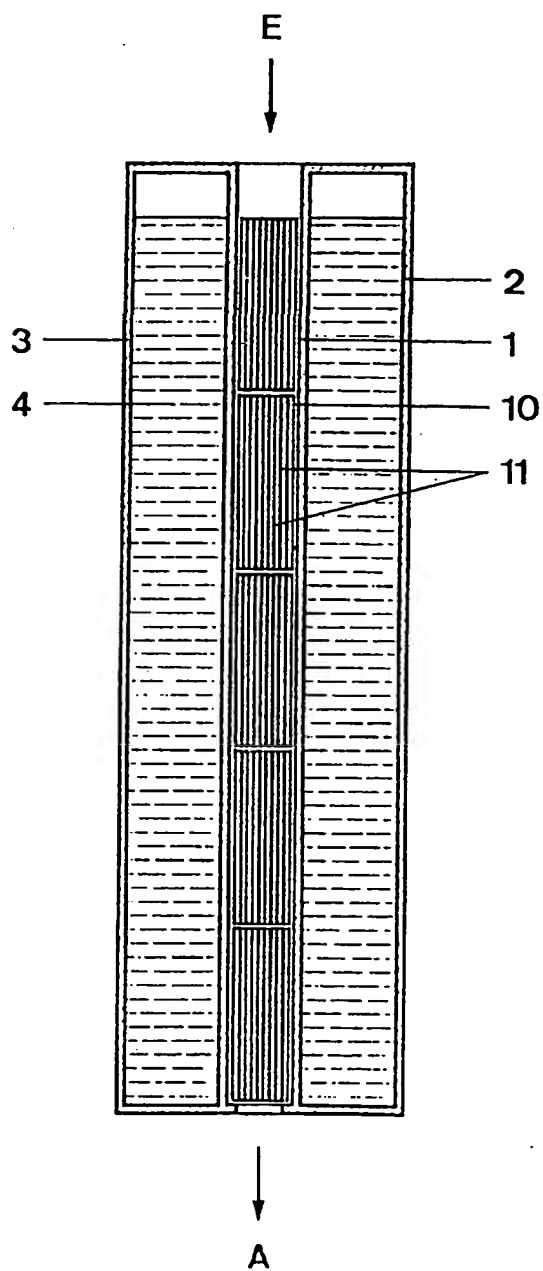


Fig. 1

Patentansprüche

1. Verwendung monolithischer Katalysatorträger aus porösen oder nicht porösen, an der Oberfläche mit aktiver Katalysatorsubstanz versehenen Katalysatorwerkstoffen, deren Länge (H) ein Mehrfaches ihres Durchmessers (D) beträgt und die mit einer Vielzahl von Löchern (11) etwa parallel zur Längsachse versehen sind für selektive Oxidationsreaktionen in Rohrbündelreaktoren, nämlich zur Herstellung von Äthylenoxid, Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid.

2. Verwendung monolithischer Katalysatorträger nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Durchmesser/Längen-Verhältnis von etwa 1/10.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung monolithischer Katalysatorträger. Derartige Katalysatorträger, deren Länge ein Mehrfaches des Durchmessers beträgt und die mit einer Vielzahl von Löchern parallel zur Längsachse versehen sind, offenbart die DE-OS 31 00 930. Aus der DE-OS 14 42 653 sind Katalysatorformkörper bekannt, die parallel aneinanderliegende, stirnseitig beiderseits offene Kanäle aufweisen, deren Länge ein Mehrfaches ihres Durchmessers beträgt.

Selektive Oxidationsreaktionen, z. B. die Umsetzung von o-Xylol und Luft zu Phthalsäureanhydrid, werden in Reaktoren mit Festbettkatalysatoren durchgeführt, wobei die Reaktanten gasförmig vorliegen. Die eigentliche Reaktion ist eine Gas-fest-Reaktion. Die gasförmigen Reaktanten passieren den Katalysator, die feste Phase, gewöhnlich bei höheren Temperaturen und Drucken und reagieren an der Phasengrenze. Die Produkte verlassen mit dem nicht reagierten Anteil des Gasstroms den Reaktor und werden anschließend von diesem getrennt.

Die Reaktion läuft gewöhnlich so schnell ab, daß nur eine sehr geringe Oberflächenschicht der auf die Katalysatorträger aufgetragenen Katalysatorsubstanz, etwa 100–200 μm , aktiv an der Reaktion beteiligt ist.

Die Reaktionen sind üblicherweise exotherm. Deswegen ist es nötig, die Reaktoren zu kühlen, was üblicherweise mit Hilfe einer Salzschmelze geschieht. Konventionell besteht ein Reaktor aus Röhren, in denen sich der Katalysator befindet.

Als Katalysatorträger werden gemäß GB-PS 15 47 338, US-PS 40 36 783 oder der europäischen Patentanmeldung 17 865 Partikel von vielfältiger Gestalt, z. B. Kugeln, Ringe, Zylinder, verwendet. Die Röhren werden mit dem Katalysatorträger, nachdem dieser oberflächlich mit der Katalysatorsubstanz versehen wurde, durch gewöhnliches Hineinschütten gefüllt, wobei der Katalyt — Katalysatorträger mit Katalysatorsubstanz — sich in lockerer Packung in den Röhren befindet.

Bei Oxidationsreaktionen, beispielsweise der oben beschriebenen Art, müssen große Gasmengen — Kohlenwasserstoffe und ein großer Überschuß an Luft — durch den Reaktor geleitet werden, wodurch ein starker Druckabfall zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang entsteht. Es sind daher Pumpen notwendig, die die gewünschten Gasmengen durch den Reaktor treiben. Der dafür notwendige Aufwand ist erheblich und es ist seit langem der Wunsch, durch verfahrenstechnische Mittel diesen so gering wie möglich zu halten.

Angesichts des genannten Standes der Technik ist

Ziel der Erfindung, bei selektiven Oxidationsreaktionen in Rohrbündelreaktionen den Hot-Spot zu unterdrücken und die Ausbeute des gewünschten Produktes zu erhöhen.

Zur Lösung dieser Aufgabe führt die Verwendung des eingangs erwähnten Katalysatorträgers aus porösen oder nicht porösen, an der Oberfläche mit aktiver Katalysatorsubstanz versehenen Katalysatorwerkstoffen, deren Länge ein Mehrfaches ihres Durchmessers beträgt und die mit einer Vielzahl von Löchern etwa parallel zur Längsachse versehen sind für selektive Oxidationsreaktionen in Rohrbündelreaktoren, nämlich zur Herstellung von Äthylenoxid, Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid.

Die monolithischen Katalysatorträger haben eine Länge von einigen cm bis etwa 20 cm oder in besonderen Fällen gar darüber und eine der Röhre des Reaktors entsprechende Querschnittsform. In der einfachsten Ausführung ist der Querschnitt kreisförmig und der Durchmesser des Katalysatorträgers monolithisch geringfügig kleiner als der innere Rohrdurchmesser des Reaktors. Vorzugsweise ist das Durchmesser-/Längenverhältnis etwa 1 : 10. Die Löcher dienen zur Bereitstellung der notwendigen großen Oberfläche für katalytische Reaktionen. Die Zahl der Löcher und damit die Oberflächengröße muß selbstverständlich der betreffenden Reaktion angepaßt werden.

Zur Herstellung solcher Katalysatorträger finden grundsätzlich alle Materialien Anwendung, die bisher auch für die herkömmlichen Katalysatorträgerpartikel verwendet wurden, z. B. Metall wie Aluminium und Eisen oder keramische Rohstoffe wie Tonerde, Porzellan oder Silikate (Magnesium-, Aluminium-, Zirkonsilikat). Diese Stoffe werden in nichtporösem Zustand verwendet oder aber so verarbeitet, daß sie im Endzustand poröse Oberflächen oder gar durchgehende Poren bilden, welche zusätzlich die Gesamtoberfläche des Katalysatorträgers vergrößern.

Das Füllen der Röhre des Reaktors geschieht in der einfachsten Weise dadurch, daß die oberflächlich mit aktiver Katalysatorsubstanz versehenen monolithischen Katalysatorträger einzeln nacheinander in die Röhre geschoben werden.

Es können mehrere Katalysatorträger in achsparalleler Lage nebeneinander in einem Reaktorrohr erfindungsgemäß Verwendung finden. In einem solchen Fall empfiehlt sich, die Querschnittsform des Katalysatorträgers so zu wählen, daß eine lückenlos aneinander stoßende Anordnung der Katalysatorträger entsteht. Beispielsweise wären Querschnitte in Form von Quadraten, Sechsecken oder gleichseitigen Dreiecken, gegebenenfalls in Kombination, geeignet. Der Rohrquerschnitt sollte entsprechend angepaßt sein.

Bei vorbestimmter Anordnung der Katalysatorträger — und damit auch bei vorbestimmter Anordnung des freien Volumens im Reaktor — läßt sich der Druckabfall zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang exakt vorherbestimmen sowie durch Wahl der Lochdurchmesser und/oder der Anzahl der Löcher in jedem einzelnen monolithischen Katalysatorträger den gewünschten Bedingungen anpassen, d. h. so gering als möglich halten. Durch die erfindungsgemäße Verwendung der monolithischen Katalysatorträger unterschiedlicher Oberfläche in bestimmten Reaktorabschnitten läßt sich die Reaktion gezielt führen und der Hot-Spot unterdrücken.

Die Vorteile, die die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorträger bieten, sind im wesentlichen

die höhere Selektivität bei der Reaktion und die energieeffizientere Prozeßführung, was zu höherer Ausbeute des gewünschten Produktes führt.

Anwendung finden die erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträger insbesondere bei selektiven Oxidationsreaktionen zur Herstellung von Aethylenoxid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in

Fig. 1 den schematisierten Längsschnitt durch ein Reaktorrohr mit angrenzender Salzschnmelzkühlung;

Fig. 2 schematisch im Aufriß, teilweise geschnitten, einen monolithischen Katalysatorträger;

Fig. 3 den Katalysatorträger von Fig. 2 im Grundriß;

Fig. 4 und 5 Ergebnisse von Vergleichsversuchen unter Verwendung des erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträgers und der herkömmlichen Katalysatorträgerpartikel bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol.

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem Reaktor mit einem Rohr 1 und Rohrwandungen 2, 3 der angrenzenden, nicht eingezeichneten Rohre. In dem Rohr 1 befinden sich übereinanderliegend und längsgerichtet die erfindungsgemäßen, mit Katalysatorsubstanz versehenen Katalysatorträger 10, welche mit einer Vielzahl Längslöchern 11 versehen sind. Umgeben ist das Rohr von einer Salzschnmelze 4 zur Kühlung. Die Reaktanten treten am Eingang E ein, das Produkt verläßt das Reaktorrohr 1 beim Ausgang A.

Die Fig. 4 und 5 geben in grafischer Darstellung die Umsetzung von o-Xylol und Luft zu Phthalsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur wieder, wobei jeweils die Kurven I die Ausbeuten unter Verwendung eines konventionellen Katalysatorträgers — Kugeln mit einem Durchmesser von 6 mm — und die Kurven II die Ausbeuten bei analoger Versuchsführung unter Verwendung des erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträgers — Querschnitt kreisförmig, Durchmesser 21 mm, Länge 20 cm, 92 Löcher pro cm² — zeigen.

Es wurde für alle Versuche angestrebt, gleichgroße katalytisch aktive Oberflächen einzusetzen. Da dieses nicht vollends möglich war und es andererseits bekannt ist, daß für die betreffende Reaktion Vanadium das katalytisch wesentlich wirksame Element darstellt, wurde der Anteil an Vanadium bei den Versuchen unter Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger gegenüber den mit den erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträgern mehr als verdoppelt. So enthielt der herkömmliche kugelförmige Katalysatorträger eine aktive Katalysatorsubstanz mit 1,62% V neben 1,88% Ti und 0,25% K und der erfindungsgemäße monolithische Katalysatorträger nur 0,73% V neben 2,80% Ti und 0,10% K.

Alle Versuche wurden mit Hilfe eines 1 Meter langen Laborreaktors mit einem Rohr von 22 mm innerem Durchmesser durchgeführt. Eine Salzschnmelze diente zur Kühlung. Die Versuche, die zu den Ergebnissen gemäß Fig. 4 führten, wurden mit 2,8 g/Std. o-Xylol und die Versuche, deren Ergebnisse in Fig. 5 dargelegt sind, mit 4,4 g/Std. o-Xylol durchgeführt.

Wie aus den Fig. 4 und 5 hervorgeht, sind die Ausbeuten Y bei den Versuchen, bei denen der erfindungsgemäße Katalysatorträger zum Einsatz kam — Kurven II —, in allen Temperaturbereichen größer als bei den entsprechenden Vergleichsversuchen, in denen die her-

kömmlichen Katalysatorträger verwendet wurden. Der Druckabfall zwischen Ein- und Ausgang E, A des Reaktorrohrs 1 betrug bei Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger 1 bar (Fig. 4) bzw. 1,5 bar (Fig. 5). Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträger waren es nur noch 0,25 bzw. 0,37 bar. Der Druckabfall verminderte sich somit bei Verwendung des erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträgers auf etwa 1/4 des Druckabfalls, der sich bei der Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger aufbaute.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

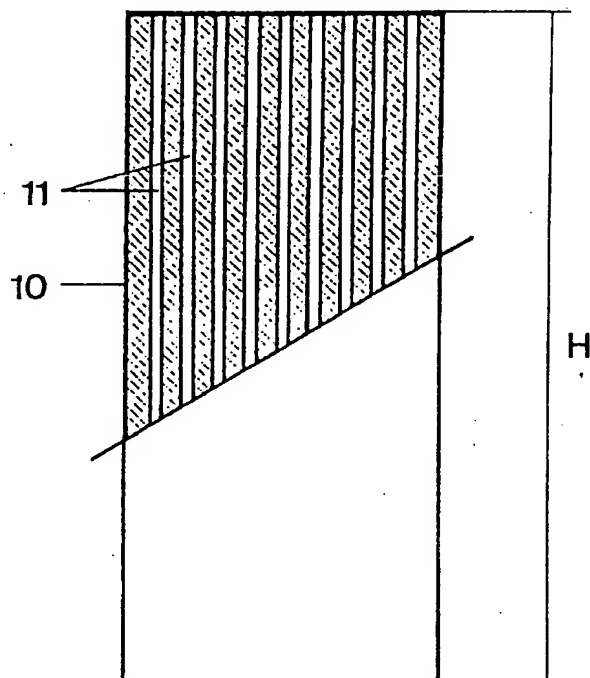


Fig. 2

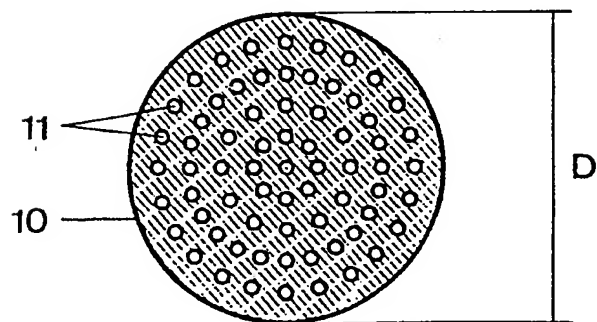


Fig. 3

Fig. 5

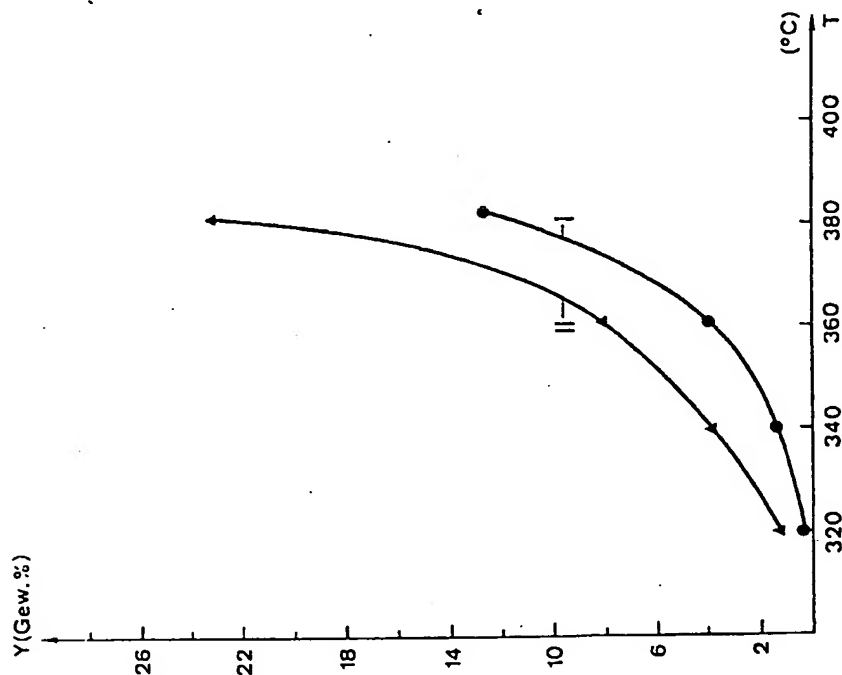


Fig. 4

